

PRODUCTION OF SILICON-CONTAINING RESIN

Patent number: JP6172473
Publication date: 1994-06-21
Inventor: MATSUMURA KOUZABUROU; WATANABE KENICHI;
KAKIUCHI HIDEAKI
Applicant: CHISSO CORP
Classification:
- **international:** C08F299/08; C08F212/08; C08F220/18; C08F230/08;
C09D143/04
- **european:**
Application number: JP19920351342 19921207
Priority number(s): JP19920351342 19921207

Report : data error here

Abstract of JP6172473

PURPOSE:To provide a process for producing a silicon-containing resin having excellent long-term stain resistance and storage stability without deteriorating the strong points of silicon-containing resin.
CONSTITUTION:A silicon-containing resin is produced by radically polymerizing (a) at least one kind of monomer selected from acrylic acid esters, methacrylic acid esters and styrenes, subsequently charging the polymerization system with a mixture composed of (b) at least one kind of polysiloxane macromonomer containing vinyl group, (c) a mixture of at least one kind of silane compound containing vinyl group and optionally further (d) at least one kind of polymerizable monomer having carboxylic acid group and carrying out the radical copolymerization in two steps.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172473

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 6 月 21 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 8 F 299/08	M R Y	7442-4 J		
212/08	M J X	7211-4 J		
226/18	M L Y	7242-4 J		
230/08	M N U	7242-4 J		
C 0 9 D 143/04	P G L	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平4-351342	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 32 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 12 月 7 日	(72) 発明者	松村 功三郎 神奈川県横浜市金沢区乙船町 10 番 1 号
		(72) 発明者	渡辺 健一 神奈川県横浜市金沢区乙船町 10 番 2 号
		(72) 発明者	垣内 秀明 埼玉県北葛飾郡庄和町米島 358 番地 49
		(74) 代理人	弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 ケイ素含有樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ケイ素含有樹脂の長所を損なうことなく、長期にわたる耐汚染性および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂の製造法を提供する。

【構成】 (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びスチレン類から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーをラジカル重合した後に、引き続き (b) 少なくとも 1 種のビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー、(c) 少なくとも 1 種のビニル基含有シラン化合物モノマーの混合物、もしくはさらに (d) 少なくとも 1 種のカルボン酸基を有する重合性モノマーを加えた混合物を重合系に添加し、2 段階でラジカル共重合することによりケイ素含有樹脂を製造する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びスチレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンクロモノマー、及び(c) 少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)及びモノマー成分(c)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

【請求項2】 (a) アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びスチレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b) 少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンクロモノマー、(c) 少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマー、及び(d) 少なくとも1種のカルボン酸基を有する重合性モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)、モノマー成分(c)、及びモノマー成分(d)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

【請求項3】 ラジカル共重合反応により得られる共重合体の重量平均分子量が、5000乃至30000であることを特徴とする請求項1もしくは請求項2のいずれか1項記載のケイ素含有樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はケイ素含有樹脂の製造方法に関する。特に長期耐汚染性および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂の製造方法を提供するものであり、このケイ素含有樹脂は塗料用のベース樹脂として有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリシロキサンクロモノマー及びシラン化合物モノマーを(メタ)アクリルモノマーと共重合せしめることにより、耐汚染性及び無機材料の塗料としたときの無機材料に対する密着性に優れたケイ素含有樹脂が製造できることは知られている。(特開昭61-78806号公報)。しかしながら、該ケイ素含有樹脂は屋外において曝露された場合、ある程度の期間であれば基礎塗物の美観を維持することが可能であるが、長期に渡ってその美観を維持することは難しく、耐汚染性の長期持続性の面で劣っていた。また樹脂骨格中に加水分解可能なシリル基を有するため、保存中に、系内に存在する水分および系外から混入する水分と反応することにより粘度が上昇し、塗装が困難になるなどの問題があった。

【0003】

2

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は該ケイ素含有樹脂の有する長所、すなわち耐汚染性および無機材料に対する密着性を損なうことなく、長期に渡る耐汚染性の維持および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂を得るべく鋭意研究した。その結果、(a)アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びスチレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマーをラジカル重合した後に、引き続き(b)少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンクロモノマー、(c)少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマーの混合物もしくはさらに(d)少なくとも1種のカルボン酸基を有する重合性モノマーを加えた混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合をすることにより得られるケイ素含有樹脂が上記課題を解決することを見だし本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は下記(1)～(3)で示す構成を有する。

(1) (a)アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びスチレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b)少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンクロモノマー、及び(c)少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)及びモノマー成分(c)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

(2) (a)アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及びスチレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー、(b)少なくとも1種のビニル基含有ポリシロキサンクロモノマー、(c)少なくとも1種のビニル基含有シラン化合物モノマー、及び(d)少なくとも1種のカルボン酸基を有する重合性モノマーの共重合によりケイ素含有樹脂を製造する方法において、モノマー成分(a)をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分(b)、モノマー成分(c)、及びモノマー成分(d)の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合を行うことを特徴とするケイ素含有樹脂の製造方法。

(3) ラジカル共重合反応により得られる共重合体の重量平均分子量が、5000～30000であることを特徴とする前記第(1)項もしくは第(2)項記載のケイ素含有樹脂の製造方法。

これらの構成により、長期に渡る耐汚染性の維持及び保存安定性に優れたケイ素含有樹脂を製造することができ、なお、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC法)により測定したもので、ポリスチレン換算である。

【0004】 つぎに本発明を詳しく説明する。本発明の特徴は、次に具体例を挙げるモノマー成分(a)～

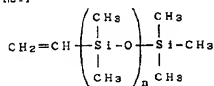
3

(c) もしくはモノマー成分 (a) ~ (d) の共重合に際して、2段階にラジカル重合せしめることによりケイ素含有樹脂を製造することにある。モノマー成分 (a) としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類及びスチレン類から選ばれる少なくとも1種のモノマーを全単量体の50~95重量%使用する。使用割合がその範囲外ではケイ素含有樹脂の物性が不良となるおそれがある。また、成分 (a) としてスチレン類だけでなく耐熱性が多少劣るのでアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類から選ばれる少なくとも1種のモノマーを同時に使用したほうが樹脂として好ましい結果が得られる。アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類は、エポキシ基およびまたは水酸基を含有しているものも好適に使用できる。成分 (a) の具体例としてはアクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルのようなアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルのようなメタクリル酸エステル類、およびスチレン、α-メチルスチレン、クロロメチルスチレンのようなスチレン類が挙げられる。

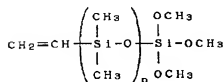
【0005】モノマー成分 (b) としては、ビニル基を含有したポリシロキサンマクロモノマーの少なくとも1種を全単量体の0.01~20重量%使用する。使用割合が0.01%未満では耐汚染性が不良となるおそれがあり、20%を越えると本発明のケイ素含有樹脂の上に更に塗膜を形成させる場合、樹脂間における接着性（塗膜補修性）が不良になるおそれがある。モノマー成分 (b) としては、重量平均分子量が100~10000の化合物が好ましく、下記に示す。（式中 n は正の整数である。）

【0006】

【化1】



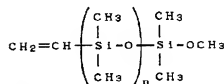
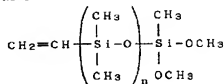
40



4

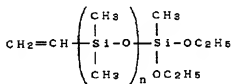
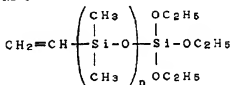
【0007】

【化2】



【0008】

【化3】

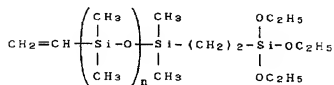
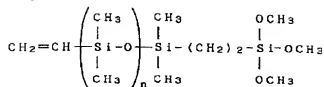


【0009】

【化4】

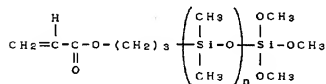
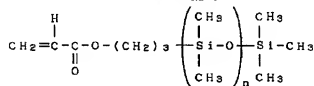
5

6



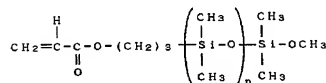
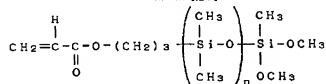
[0010]

* * [化5]



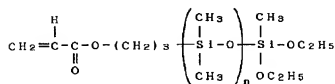
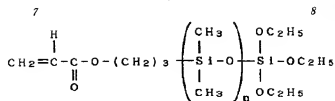
[0011]

※ ※ [化6]

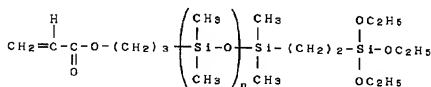
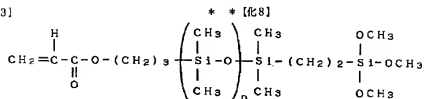


[0012]

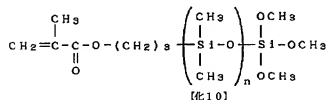
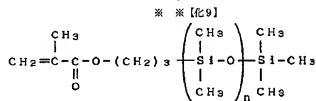
[化7]



[0013]



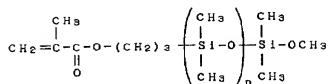
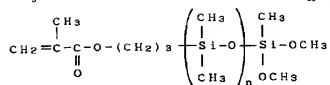
[0014]



[0015]

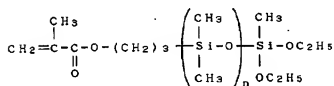
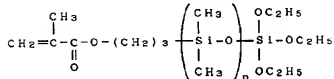
9

10



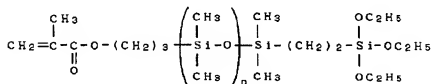
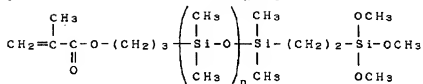
[0016]

* * [化11]



[0017]

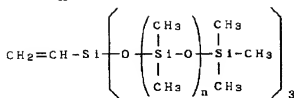
※ ※ [化12]



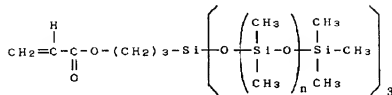
[0018]

[化13]

11

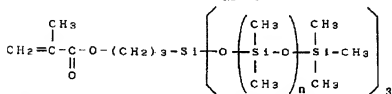


12



【0019】

* * 【化14】



【0020】また、これらモノマー成分中のSi-CH₃基のCH₃基の一部をフェニル基に交換したものでよい。また、これ以外にも少なくとも1個のビニル基を有し、重量平均分子量100～100000のポリシロキサンマクロモノマーであれば使用可能である。ビニル基が2個以上ものを使用するときは1個のものより使用割合は少なくするほうが好ましい。

【0021】モノマー成分(c)としては、ビニル基を含有するシラン化合物類の少なくとも1種を全重量体の1.0～30重量%使用する。使用割合が1.0%未満では得られるケイ素含有樹脂の硬化性が悪くなる可能性があり、硬化後の樹脂の耐溶剤性も劣るおそれがある。使用割合が30%を越えると保存安定性が不良となるおそれがある。ビニル基含有シラン化合物は、ビニル基以外にケイ素原子に直結し、加水分解性の官能基を1個、2個又は3個有するものである。これらの官能基としては、特に限定しないが、炭素数1ないし4のアルコキシ基が使用しやすく、かつ好ましい結果が得られる。このようなビニル基を含有するシラン化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジメチルビニルメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジ

メチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、およびγ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランが挙げられる。これらのシラン化合物およびモノマー成分(b)である末端にアルコキシシロキシル基を持つポリシロキサンが、空気中の水分により加水分解することで活性なシラノール基となり、相互に縮合反応することにより、樹脂の架橋が生起する。

【0022】モノマー成分(d)としてはカルボン酸基を有する重合性モノマーの1種を全重量体の0～5重量%使用する。使用割合が5%を越えると保存安定性が不良となるおそれがある。このモノマー成分(d)は、これを成分(b)および(c)と同時に重合系に添加し、共重合することにより、得られるケイ素含有樹脂の無機材料に対する密着性、樹脂との相溶性、顔料分散性の向上を図ることができる性質を有する。また、モノマー成分(d)を加えないで重合させたケイ素含有樹脂は、加えて重合した樹脂より保存安定性は向上する傾向にある。また、このモノマー成分(d)は、モノマー成分(a)の少なくとも一種として、エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーおよび/または水酸基含有(メタ)アクリルモノマーを使用した場合、これらの官能基と加熱により熱架橋させることもできる。モノマー成分(d)の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびイタコン酸を挙げることができる。なお、無水マレイン酸のような酸無水物も使用することができる。

【0023】本発明は、以上の(a)～(c)もしくは(a)～(d)のモノマー成分を、(a)をラジカル

13

重合させた後に、引き続き (b)、(c) を 2 段階でラジカル重合させるか、もしくは引き続き (b)、(c)、(d) を 2 段階でラジカル重合させることを特徴とする。重合の形式は特に限定されないが、溶剤存在下の溶液重合が実施し易くかつ好ましい結果が得られる。すなわち、攪拌装置、連流冷却器、温度計を備えた反応容器に、反応溶剤を注込んでおき、50～150℃の温度で、(a) 成分およびラジカル発生剤を混合したものをモノマー滴下槽から反応容器に徐々に滴下して反応させた後、引き続き (b) 成分、(c) 成分およびラジカル発生剤を混合したものを滴下するか、該 (b)、(c) 成分、ラジカル発生剤および (d) 成分を混合したものを滴下し反応させるのが好ましい。ラジカル発生剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシペンゾエート等の有機過酸化化合物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルバレロニトリル等のアゾ化合物が好適に使用できる。

【0024】反応溶剤としては、得られる共重合体が溶解する溶剤であれば特に制限はなく、炭化水素類（トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなど）、アルコール類（メタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなど）、酢酸エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル類（エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなど）が挙げられる。また、これら溶剤を2種類以上を組み合わせて使用することもできる。反応時間（フィード時間）は、2段階で重合する場合、通常第1段目のモノマーフィード量を第2段目のモノマーフィード量より多くする場合が多いので、第一段目の方が第2段目より長いのが一般的である。第1段目の反応時間は1～10時間が好ましく、より好ましくは2～6時間である。これにたいし、第2段目の反応時間は、1～5時間が好ましく、より好ましくは1～3時間である。更に、全モノマー・フィード終了後、必要に応じてラジカル発生剤を追加補充し、数時間加熱を続けてもよい。反応時の圧力は、特に限定はされないが、常圧で反応を行うのが有利である。

【0025】本発明において、第一段目で成分 (a) を重合した後に、引き続き成分 (b)、(c) もしくは引き続き成分 (b)、(c) および (d) を 2 段階で重合することにより、得られるケイ素含有樹脂の耐汚染性の長期持続性および保存安定性を向上させることができる。2 段階重合の代わりに、モノマー成分 (a)、(b)、(c) もしくはモノマー成分 (a)、(b)、(c)、(d) を混合し、1 段階でランダム共重合させ

14

た場合、耐汚染性の長期持続性および保存安定性は大幅に劣ることになる。モノマー成分 (a) のみと、モノマー成分 (b)、(c) もしくはモノマー成分 (b)、(c)、(d) をそれぞれ別個に重合した後に、2 者をブレンドしても相溶性が悪く、白濁してしまうことも多く、好ましい結果は得られない。モノマー成分 (a)、(b) を混合し重合した後に、引き続きモノマー成分 (c) もしくはモノマー成分 (c)、(d) を 2 段階で重合したケイ素含有樹脂は、保存安定性は向上するけれども、耐汚染性の面で好ましくない。これに対して、モノマー成分 (a)、(c) を混合し、重合した後に、引き続きモノマー成分 (b)、または引き続きモノマー成分 (b)、(d) を 2 段階で重合させたケイ素含有樹脂は、耐汚染性の持続性は向上するけれども、保存安定性の面で好ましくない。モノマー成分 (a)、(c) および (d) とを混合して共重合すると、分子量の大きな高重合物が多く生成し、粘度が上昇するのみならず保存安定性も低下し、好ましい結果が得られない。このように、モノマー成分 (a) ～ (d) を本発明の 2 段階共重合以外の方法で重合しても、ケイ素含有樹脂の長所を損なうことなく、長期に渡る耐汚染性の維持および保存安定性に優れたケイ素含有樹脂を得ることではできない。

【0026】本発明のケイ素含有樹脂の重合度は、重量平均分子量で5000～300000とすることが望ましい。重合度は、ラジカル発生剤の種類および使用量、重合温度および連鎖移動剤の使用によって調節することができる。連鎖移動剤としては、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンおよび γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が好適に使用できる。重量平均分子量が5000未満では、未重合のモノマーが残存し易く、また、該重合体の粘度が低すぎて塗料とした場合に作業性が良好とはいえない場合が多い。一方、重量平均分子量が300000を超える場合には逆に粘度が高すぎるために、作業性が不良となる場合が多い。また、塗装後の塗膜の耐熱水性が低下する傾向が生じる。

【0027】以上のようにして、本発明に係わるケイ素含有樹脂が得られる。本発明のケイ素含有樹脂は、常温から300℃の任意の温度で硬化させることができるため、無機材料に限らず低温硬化が望まれる木工用、プラスチック用等の塗料用のベース樹脂にも利用できる。本発明は成分 (a) のラジカル重合後、引き続き成分 (b)、(c)、もしくは引き続き成分 (b)、(c)、(d) を重合せしめる2段階共重合方式を採用することにより、前述した1段階重合の場合、または成分 (a) と (b) もしくは (a) と (c) を混合し1段目として共重合した場合に生じる耐汚染性の持続性や保存安定性の欠如の問題、別個重合後のブレンドの場合の相溶性の欠如や白濁の問題等の不都合な問題を生ずることなく、長期に渡る耐汚染性の維持および保存安定性に

15

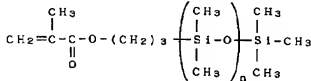
優れたケイ素含有樹脂を得ることができる。また、モノマー成分(d)を加えた場合に生じ易い高重合物の生成、粘度の上昇および保存安定性の低下も防止できるのである。

【0028】以下、本発明を実施例により具体的かつ詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の部はいずれも重量部を表すものである。

【0029】

【実施例】

合成例1



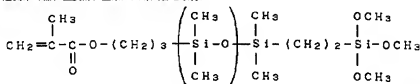
【0031】γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルパーオキサイド0.2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量6000の重合体Aを得た。

【0032】合成例2

アクリル酸(モノマー成分(d))を使用しない以外は、合成例1と同様に重合し、重量平均分子量6000の重合体Bを得た。

【0033】合成例3

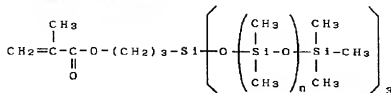
攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付



【0035】γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルパーオキサイド0.2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量7000の重合体Cを得た。

【0036】合成例4

攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部およびベンゾイルパーオキサイド0.3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量:5500)、



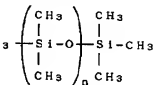
【0038】γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルパーオ

16

*攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部およびベンゾイルパーオキサイド0.3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量:5500)、

【0030】

【化15】



※けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部およびベンゾイルパーオキサイド0.3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量:6000)、

【0034】

【化16】

*スコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部およびベンゾイルパーオキサイド0.3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに、引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量:5500)、

【0037】

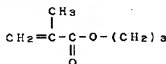
【化17】

17

キサイド0、2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量65000の重合体Dを得た。

【0039】合成例5

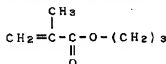
攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラ



【0041】γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルパーオキサイド0、5部の混合液を4時間かけて滴下し、その後同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量90000の重合体Eを得た。

【0042】合成例6

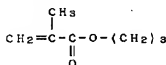
攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール5部



【0044】およびベンゾイルパーオキサイド0、3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに、引き続きγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン15部、アクリル酸1部およびベンゾイルパーオキサイド0、2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量60000の重合体Fを得た。

【0045】合成例7

攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール5部



【0047】アクリル酸1部およびベンゾイルパーオキサイド0、2部の混合液を同条件下で1時間かけて滴下し、同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量80000の重合体Gを得た。

【0048】合成例8

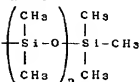
イ) 攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノ

18

* スコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部、下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量:5500)。

【0040】

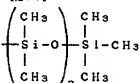
【化18】



* 0部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部、下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量:5500)。

【0043】

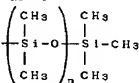
【化19】



* 0部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン15部、およびベンゾイルパーオキサイド0、3部の混合液を3時間かけて滴下した。さらに、引き続き下記に示すビニル基含有ポリシロキサンマクロモノマー5部(重量平均分子量:5500)。

【0046】

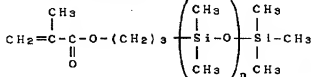
【化20】



ール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、メタクリル酸メチル34部、メタクリル酸グリシジル15部、アクリル酸n-ブチル20部、スチレン10部およびベンゾイルパーオキサイド0、3部の混合液を3時間かけて滴下し、その後同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量55000の重合体を得た。

19

ロ) 攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取付けたフラスコに、キシレン100部、n-ブタノール50部を仕込み100℃に加熱した。窒素雰囲気下、フラスコ内を攪拌しながら、下記に示すビニル基*



【0050】γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン70部、アクリル酸5部およびベンゾイルパーオキサイド2.0部の混合物を1時間かけて滴下し、その後同温度で3時間反応を続け、重量平均分子量12000の重合体を得た。その後イ)の重合で得られた重合体80部とロ)の重合で得られた重合体20部をブレンドし、重合体Hを得た。

【0051】実施例1〜4

合成例1〜4で得られた重合体A, B, CおよびDをそれぞれ等重量のキシレンで希釈し、希釈液をステンレス板(SUS430BA)上に乾燥膜厚10μmになるように塗布し、180℃で30分焼き付けた。次いで、得られた試験板を用いて下記に示す各試験項目について性能試験を行った。その結果を表1に示す。

比較例4〜7

合成例4〜7で得られた重合体E, F, GおよびHを用い、実施例と同様の方法で試験板を作成した。次いで、得られた試験板を用いて実施例と同様の試験を行った。その結果を表1に示す。

【0052】試験項目および試験法

外観

試験板の外観を目視にて判定した。

○ 無色透明

× 白濁不均一

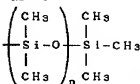
鉛筆硬度

20

*有ポリシロキサンマクロモノマー25部(重量平均分子量:5500)。

【0049】

【化21】



JISK5400に準拠して行った。

付着性

試験板を用い基板目剥離テスト(1mm幅のカッターナイフで100個のマスを塗膜に作り、得られる基板目に対してセロハンテープで3回剥離操作を繰り返す。)を行い剥離せずに付着している数を示した。

耐熱水性

試験板を量付き沸騰水容器で沸騰水に5時間浸漬後判定した。

○ まったく変化無し

× 白化等の変化あり

耐汚染性(初期)

試験板に油性のマジックインキでマーキングし、1時間放置後トルエンを用いて拭き取り判定した。

○ まったく跡がつかない

△ わずかながら跡が残る

× 明らかに跡が残る

耐汚染性(暴露後)

6ヶ月間屋外暴露(横浜市)した試験板を用い、上記の耐汚染性(初期)と同様の試験を行った。

安定性

50ccサンプル瓶に重合体A〜Gをそれぞれ40cc

取り、50℃で放置しゲル化に要する時間を観察した。

【0053】

【表1】

表 1

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体	A	B	C	D	E	F	G	H
外觀	○	○	○	○	○	○	○	×
鉛筆硬度	2H	2H	3H	2H	2H	2H	2H	H
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100
耐熱水性	○	○	○	○	○	○	○	×
耐汚染性 (初期)	○	○	○	○	○	○	○	△
耐汚染性 (暴露後)	○	○	○	○	×	×	○	×
安定性	>10日	>10日	>10日	>10日	<5日	>10日	<5日	<3日

【0054】表1から明らかなように、本発明により得られたケイ素含有樹脂は、耐汚染性の持続性および保存安定性の双方に優れていることが判る。

【0055】

【発明の効果】以上のように、本発明はモノマー成分

(a) をラジカル重合した後に、引き続きモノマー成分 (b)、(c)、もしくは引き続きモノマー成分

(b)、(c)、(d) の混合物を重合系に添加し2段階でラジカル共重合することにより、ケイ素含有樹脂の長所を損なうことなく、耐汚染性の長期にわたる持続性および保存安定性の双方に優れたケイ素含有樹脂を製造することができる。本発明の方法に従って得られるケイ素含有樹脂は、耐汚染性および保存安定性が良好ことから、塗料用のベース樹脂として有用である。